

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-251261

(43)Date of publication of application : 09.09.2003

(51)Int.Cl.

B05D 1/26

B05C 5/00

B05D 3/02

G02B 3/00

G02B 5/20

(21)Application number : 2002-060718 (71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

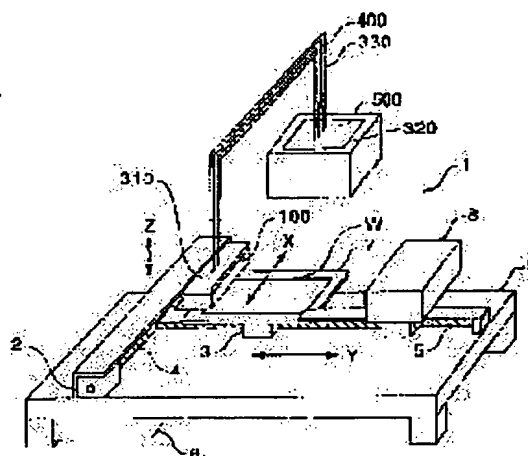
(22)Date of filing : 06.03.2002 (72)Inventor : TAKANO YUTAKA

(54) LIQUID DROPLET JETTING METHOD AND DEVICE MANUFACTURED USING LIQUID DROPLET JETTING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet type jetting method by which a liquid even if it is a high viscous liquid such as lubricating oil or a resin is jetted without degrading or deteriorating the liquid.

SOLUTION: In a preliminary jetting process, a jetting head is heated up to a temperature T1 at which the viscosity of the functional liquid is decreased to enable to jetting the functional liquid from the jetting head and the functional liquid is jetted outside of a prescribed region. In a 2nd preliminary jetting process, the functional liquid is jetted outside of the prescribed region while decreasing the temperature of the jetting head from T1 up to T2 at which the functional liquid is not deteriorated or degraded to be continuously jetted in a regular jetting process. In the regular jetting process, the functional liquid is jetted to the prescribed region while keeping the temperature of the jetting head at T2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 吐出ヘッドのノズル開口から対象物の所定領域に機能性液体を吐出する液滴吐出方法において、少なくとも前記ノズル開口に位置する機能性液体の温度を温度T1まで加熱して前記機能性液体を前記所定領域以外の領域に吐出する第1予備吐出工程と、前記ノズル開口に位置する機能性液体の温度を温度T1から温度T2まで低下させながら前記機能性液体を前記所定領域以外の領域に吐出する第2予備吐出工程と、前記ノズル開口に位置する機能性液体の温度を温度T2に保持しながら前記機能性液体を前記所定領域に吐出する本吐出工程とを有し、

前記温度T1は、前記機能性液体の粘度を前記吐出ヘッドから吐出が可能な粘度まで低下させる温度であり、前記温度T2は、前記機能性液体を変質、変性させない温度であって、かつ、本吐出工程において吐出が可能な温度であることを特徴とする液滴吐出方法。

【請求項2】 吐出ヘッドのノズル開口から対象物の所定領域に機能性液体を吐出する液滴吐出方法において、少なくとも前記ノズル開口に位置する機能性液体の温度を温度T1まで加熱して、吐出しない程度の駆動波形を前記ヘッドに印加して、前記機能性液体に微振動を与える工程と、前記ノズル開口に位置する機能性液体の温度を温度T1から温度T2まで低下させながら、吐出しない程度の駆動波形をヘッドに印加して、前記機能性液体に微振動を与える工程と、前記ノズル開口に位置する機能性液体の温度を温度T2に保持しながら前記機能性液体を前記所定領域に吐出する本吐出工程とを有し、前記温度T1は、前記機能性液体の粘度を前記吐出ヘッドから吐出が可能な粘度まで低下させる温度であり、前記温度T2は、前記機能性液体を変質、変性させない温度であって、かつ、本吐出工程において吐出が可能な温度であることを特徴とする液滴吐出方法。

【請求項3】 キャビティと該キャビティと連通するノズル開口とを有する吐出ヘッドを用い、前記キャビティ内の機能性液体を加圧して、前記ノズル開口から対象物の所定領域に前記機能性液体を吐出する液滴吐出方法において、前記吐出ヘッドを温度T1まで加熱して前記機能性液体を前記所定領域以外の領域に吐出する第1予備吐出工程と、前記吐出ヘッドの温度を温度T1から温度T2まで低下させながら前記機能性液体を前記所定領域以外の領域に吐出する第2予備吐出工程と、前記吐出ヘッドの温度を温度T2に保持しながら前記機能性液体を前記所定領域に吐出する本吐出工程とを有し、前記温度T1は、前記機能性液体の粘度を前記吐出ヘッドから吐出が可能な粘度まで低下させる温度であり、前記温度T2は、前記機能性液体を変質、変性させない温度であって、かつ、本吐出工程において吐出が可能な温度であることを特徴とする液滴吐出方法。

【請求項4】 前記第1予備吐出工程において、前記機能性液体が貯蔵されたタンクから前記機能性液体を前記吐出ヘッドに供給する液供給路の全部又は一部を温度T1まで加熱することを特徴とする請求項3に記載の液滴吐出方法。

【請求項5】 前記全工程を通じて、前記機能性液体が貯蔵されたタンクを温度T2以下で加熱することを特徴とする請求項3又は請求項4に記載の液滴吐出方法。

【請求項6】 前記機能性液体がマイクロレンズの形成材料であることを特徴とする請求項1から請求項5の何れかに記載の液滴吐出方法。

【請求項7】 前記機能性液体がカラーフィルタの形成材料であることを特徴とする請求項1から請求項5の何れかに記載の液滴吐出方法。

【請求項8】 前記機能性液体が液状の有機エレクトロルミネッセンス装置の形成材料であることを特徴とする請求項1から請求項5の何れかに記載の液滴吐出方法。

【請求項9】 前記機能性液体が潤滑油であることを特徴とする請求項1から請求項5の何れかに記載の液滴吐出方法。

【請求項10】 請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の液滴吐出方法により製造されたことを特徴とするデバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェットプリンタあるいはインクジェットプロッタなどで用いられている記録方式を応用したインクジェット式吐出方法に関する。更に詳しくは、高粘度の液体の吐出が可能で、精密機械装置、カラーフィルタ、マイクロレンズ等の製造に好適に採用できるインクジェット式吐出方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェットプリンタやインクジェットプロッタなどのインクジェット式装置に用いられている吐出ヘッドは、たとえば、図5に示すように、ノズル形成板210、キャビティ形成板220、および振動板230を備えている。キャビティ形成板220は、キャビティ（圧力発生室）221、側壁（隔壁）222、リザーバ223、および導入路224を備えている。キャビティ221は、シリコン等の基板をエッチングすることにより形成され、吐出直前のインクを貯蔵する空間になっている。側壁222は、キャビティ221間を仕切るように形成され、リザーバ223は、インクを各キャビティ221に充たすための流路になっている。導入路224は、リザーバ223から各キャビティ221にインクを導入可能に形成されている。

【0003】ノズル形成板210は、キャビティ形成板220に形成されたキャビティ221の各々に対応する位置にノズル開口211が位置するよう、キャビティ形

成板220の一方の面に有機系あるいは無機系の接着剤で貼り合わされている。ノズル形成板210を貼り合わせたキャビティ形成板220は、さらに筐体225に納められて吐出ヘッド200を構成している。

【0004】振動板230は、キャビティ形成板220の他方の面に有機系あるいは無機系の接着剤で貼り合わされている。振動板230の各キャビティ221の位置に対応する部分にはそれぞれ圧力発生素子としての圧電振動子（図示せず）が設けられている。また、振動板230のリザーバ223の位置に対応する部分には、供給口（図示せず）が形成されており、インクタンク（図示せず）に貯蔵されてるインクをキャビティ形成板220の内部に供給可能になっている。

【0005】このようなインクジェット式装置によれば、インクに代えて、潤滑油や樹脂等の液体を吐出すれば、これらの液体を、対象物に非接触でかつ対象物上の所定領域に高い精度で塗布できるという利点がある。従って、精密機械装置の組み立てや電気光学装置を構成する各種基板を製造するのに利用できる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のインクジェット式装置は、あくまで粘度の低いインクを吐出することを前提に設計され、潤滑油や樹脂などの液体を吐出することが想定されていない。特に、潤滑油や樹脂などは、粘度が高くなりがちであるが、従来のインクジェット式装置の吐出ヘッドから吐出できるのは、ごく限られた粘度の液体に限られるという問題点がある。

【0007】そこで、液体を加熱してその粘度を低下させることにより、吐出ヘッドからの吐出を可能とすることが考えられる。しかし、この場合、吐出が可能な粘度となるまで液体を加熱しようすると、液体が熱により変質、変性してしまうおそれがある。そのため、加熱できる温度には限界があり、液体が変質、変性しない程度の加熱温度では充分に粘度が低下せず、依然として吐出ができないという問題があった。

【0008】以上の問題点に鑑みて、本発明の課題は、潤滑油や樹脂などといった高粘度の液体であっても、液体を変質、変性させることなく吐出することのできるインクジェット式吐出方法を提供すると共に、マイクロレンズ、カラーフィルタ、有機エレクトロルミネッセンス（EL）装置、精密機械装置等の製造を可能とするインクジェット式吐出方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題を検討した結果、一旦液体を吐出可能な粘度となる温度まで加熱して吐出すると、その後液体の温度が吐出不能な粘度となる温度まで低下しても、なお、継続して吐出可能であることを見出した。また、吐出しない程度の波形をヘッドに加え続けておけば、一旦液体を吐出可能な粘度となる温度まで加熱して吐出するのと同様の効果が得ら

れることを見出した。すなわち、変質、変性させることなく吐出できる液体の範囲を拡大できることを見出した。

【0010】すなわち、本発明は、吐出ヘッドのノズル開口から対象物の所定領域に機能性液体を吐出する液滴吐出方法において、少なくとも前記ノズル開口に位置する機能性液体を温度T1まで加熱して前記機能性液体を前記所定領域以外に吐出する第1予備吐出工程と、前記第1予備吐出工程の後、前記ノズル開口に位置する機能性液体の温度を温度T1から温度T2まで低下させながら前記機能性液体を前記所定領域以外に吐出する第2予備吐出工程と、前記第2予備吐出工程の後、前記ノズル開口に位置する機能性液体の温度を温度T2に保持しながら前記機能性液体を前記所定領域に吐出する本吐出工程とを有し、前記温度T1は、前記機能性液体の粘度を前記吐出ヘッドから吐出が可能な粘度まで低下させる温度であり、前記温度T2は、前記機能性液体を変質、変性させない温度であって、かつ、本吐出工程においても吐出の継続が可能な温度であることを特徴とする液滴吐出方法を提供する。

【0011】また、本発明は、吐出ヘッドのノズル開口から対象物の所定領域に機能性液体を吐出する液滴吐出方法において、少なくとも前記ノズル開口に位置する機能性液体の温度を温度T1まで加熱して前記機能性液体を前記所定領域以外の領域に吐出する第1予備吐出工程と、前記ノズル開口に位置する機能性液体の温度を温度T1から温度T2まで低下させながら前記機能性液体を前記所定領域以外の領域に吐出する第2予備吐出工程と、前記ノズル開口に位置する機能性液体の温度を温度T2に保持しながら前記機能性液体を前記所定領域に吐出する本吐出工程とを有し、前記温度T1は、前記機能性液体の粘度を前記吐出ヘッドから吐出が可能な粘度まで低下させる温度であり、前記温度T2は、前記機能性液体を変質、変性させない温度であって、かつ、本吐出工程において吐出が可能な温度であることを特徴とする液滴吐出方法を提供する。

【0012】また、本発明は、キャビティと該キャビティと連通するノズル開口とを有する吐出ヘッドを用い、前記キャビティ内の機能性液体を加圧して、前記ノズル開口から対象物の所定領域に前記機能性液体を吐出する液滴吐出方法において、前記吐出ヘッドを温度T1まで加熱して前記機能性液体を前記所定領域以外の領域に吐出する第1予備吐出工程と、前記吐出ヘッドの温度を温度T1から温度T2まで低下させながら前記機能性液体を前記所定領域以外の領域に吐出する第2予備吐出工程と、前記吐出ヘッドの温度を温度T2に保持しながら前記機能性液体を前記所定領域に吐出する本吐出工程とを有し、前記温度T1は、前記機能性液体の粘度を前記吐出ヘッドから吐出が可能な粘度まで低下させる温度であり、前記温度T2は、前記機能性液体を変質、変性

させない温度であって、かつ、本吐出工程において吐出が可能な温度であることを特徴とする液滴吐出式吐出方法を提供する。

【0013】上記各発明によれば、予備吐出工程では、対象物の所定領域以外に機能性液体を吐出する。すなわち、対象物以外の場所に捨てたり、対象物の所定領域外に吐出したりする。また、微振動を与える工程では、吐出を行わない。そのため、温度T1が、前記機能性液体を変質、変性させる温度であっても、所定領域に変質、変性した機能性液体を吐出することを回避できる。また、本吐出工程において予備吐出工程の温度より低温で吐出を継続できるので、機能性液体を変質、変性させることなく吐出することができる。

【0014】本発明では、前記第1予備吐出工程において、前記機能性液体が貯蔵されたタンクから前記機能性液体を前記吐出ヘッドに供給する液供給路の全部又は一部を温度T1まで加熱することができる。この場合、吐出ヘッド内に収容される機能性液体の容量が少ない場合にも、吐出開始に充分な量の機能性液体を加熱することができる。

【0015】また、前記全工程を通じて、前記機能性液体が貯蔵されたタンクを温度T2以下で加熱することができる。この場合、第1予備吐出工程において、機能性液体を温度T1までスムーズに加熱ができると共に、本吐出工程において、機能性液体の温度を温度T2に保持することが容易となる。

【0016】本発明において、機能性液体は印刷や記録を行う一般的なインクに限らず、いわゆる液滴吐出方式で吐出される液体全般を意味する。たとえば、各種の樹脂状の液体や潤滑油等を機能性液体として用いることができる。

【0017】そこで、本発明は、前記機能性液体がマイクロレンズの形成材料であることを特徴とすることができる。すなわち、本発明により、マイクロレンズの形成材料を基板にドット状に吐出して、マイクロレンズを製造することができる。また、本発明は、前記機能性液体がカラーフィルタの形成材料であることを特徴とすることができる。すなわち、本発明により、カラーフィルタの形成材料を基板に吐出して、カラーフィルタを製造することができる。

【0018】また、本発明は、前記機能性液体が有機エレクトロルミネッセンス装置の形成材料であることを特徴とすることができる。すなわち、本発明により、有機エレクトロルミネッセンス装置の形成材料を基板に吐出して、有機エレクトロルミネッセンス装置を製造することができる。なお、有機エレクトロルミネッセンス装置の形成材料としては、たとえば、発光層形成材料、正孔注入／輸送層形成材料等が挙げられる。

【0019】また、本発明は、前記機能性液体が潤滑油であることを特徴とすることができる。すなわち、本発

明により、潤滑油を精密機械装置等に吐出することができる。また、本発明は、本発明に係る液滴吐出方法により製造されたことを特徴とするデバイスを提供する。

【0020】

【発明の実施の形態】次に、本発明に係る実施形態について詳細に説明する。

(インクジェット式装置の全体構成)図1は、本発明を適用した液滴吐出装置であるインクジェット式装置の全体構成を示す概略斜視図である。図1に示すように、本形態のインクジェット式装置1は、吐出ヘッド群100、X方向駆動モータ2、X方向駆動軸4、Y方向駆動モータ3、Y方向ガイド軸5、制御装置6、ステージ7、クリーニング機構部8、および基台9を有している。

【0021】吐出ヘッド群100は、複数の吐出ヘッドHを備えており、機能性液体が貯蔵されたタンク500から供給パイプ400（各吐出ヘッドH毎に対応する液供給路の集合）を介して供給された機能性液体を、各吐出ヘッドHから吐出するようになっている。ここで、吐出ヘッド群100、タンク500、および供給パイプ400には、後述するように、第1ないし第3のヒータ310、320、330が各々設けられている。

【0022】ステージ7は、吐出ヘッド群100から機能性液体が吐出される基板Wを載置するためのものであり、この基板Wを所定の基準位置に固定する機構を有している。

【0023】X方向駆動軸4は、ボールねじなどから構成され、端部にはX方向駆動モータ2が接続されている。このX方向駆動モータ2は、ステッピングモータなどであり、制御装置6からX軸方向の駆動信号が供給されると、X方向駆動軸4を回転させる。このX方向駆動軸4が回転すると、吐出ヘッド群100がX方向駆動軸4上をX方向に移動する。

【0024】Y方向ガイド軸5もボールねじなどから構成されているが、基台9上に所定位置に配置されている。このY方向ガイド軸5上にステージ7が配置され、このステージ7はY方向駆動モータ3を備えている。このY方向駆動モータ3は、ステッピングモータなどであり、制御装置6からY軸方向の駆動信号が供給されると、ステージ7は、Y方向ガイド軸5に案内されながらY方向に移動する。このようにしてX軸方向の駆動とY軸方向の駆動とを行うことにより、吐出ヘッド群100を基板W上の任意の場所に移動させることができる。

【0025】後述の図2を参照して後述するように、制御装置6は、吐出ヘッド群100に機能性液体の吐出制御用の信号を供給する駆動信号制御装置31を備えている。また、制御装置6は、X方向駆動モータ2およびY方向駆動モータ3に吐出ヘッド群100とステージ7との位置関係を制御する信号を供給するヘッド位置制御装置32を備えている。また、制御装置6は、後述の図4

に示す温度制御部 300 を備えている。

【0026】クリーニング機構部 8 は、吐出ヘッド群 100 をクリーニングする機構を備えている。このクリーニング機構部 8 は、Y 方向の駆動モータ（図示せず）を備えており、この駆動モータの駆動により、クリーニング機構部 8 は Y 方向ガイド軸 5 に沿って移動する。このようなクリーニング機構部 8 の移動も制御装置 6 によって制御される。

【0027】（吐出動作に関する制御系の構成）図 2 は、本形態のインクジェット式装置 1 の制御系を示すブロック図である。図 2 に示すように、本形態のインクジェット式装置 1 において、制御装置 6 は、パーソナルコンピュータなどから構成された駆動信号制御装置 31 と、ヘッド位置制御装置 32 とを備えている。

【0028】駆動信号制御装置 31 は、吐出ヘッド群 100 を駆動するための波形を出力する。また、駆動信号制御装置 31 は、例えば、複数の吐出ヘッド H のうち、いずれの吐出ヘッド H を用いて、どのタイミングで機能性液体を吐出するかを示すビットマップデータも出力する。

【0029】ここで、駆動信号制御装置 31 は、アナログアンプ 33 と、タイミング制御回路 34 とに接続されている。アナログアンプ 33 は、上記波形を増幅して所定の駆動電圧を得る回路である。タイミング制御回路 34 は、クロックパルス回路を内蔵しており、前記のビットマップデータ、及びクロックパルス回路によって決定される駆動周波数に従って、機能性液体の吐出タイミングを制御する回路である。

【0030】アナログアンプ 33 とタイミング制御回路 34 はいずれも、中継回路 35 に接続され、この中継回路 35 は、タイミング制御回路 34 から出力された所定の駆動周波数のタイミング信号に従ってアナログアンプから出力された駆動電圧を吐出ヘッド群 100 に出力する。

【0031】なお、ヘッド位置制御装置 32 は、吐出ヘッド群 100 とステージ 7 との位置関係を制御するための回路であり、駆動信号制御回路 31 と協働して吐出ヘッド群 100 から吐出された機能性液体の液滴が基板 W 上の所定の位置に着弾するように制御する。このヘッド位置制御装置 32 は、X-Y 制御回路 37 に接続されており、この X-Y 制御回路 37 に対して吐出ヘッド群 100 とステージ 7 との相対位置に関する情報を出力する。

【0032】X-Y 制御回路 37 は、X 方向駆動モータ 2 および Y 方向駆動モータ 3 に接続されており、ヘッド位置制御装置 32 から出力された信号に基づいて、X 方向駆動モータ 2 および Y 方向駆動モータ 3 に対して、X 軸方向における吐出ヘッド群 100 の位置、および Y 軸方向におけるステージ 7 の位置を制御する信号を出力する。

【0033】（吐出ヘッド H の構成）図 3 は、本形態のインクジェット式装置 1 の吐出ヘッド群 100 を構成する、個々の吐出ヘッド H の分解斜視図である。図 3 に示すように、本形態の吐出ヘッド H は、概ね、ノズル形成板押え 110、ノズル形成板 120、キャビティ形成板 130、振動板 140、ケース 150、圧力発生素子アセンブリ 160、ヒータハウジング 170 から構成されている。そして、ヒータハウジング 170 に、第 1 のヒータ 310 として個々の吐出ヘッド H 毎に設けられたカートリッジヒータ 180 と、個々の吐出ヘッド H 毎に設けられた温度センサ 190 とが組み込まれている。

【0034】まず、ノズル形成板押え 110 は矩形の金属材料などから構成され、それには、L 形状の貫通溝 111 が形成されている。ノズル形成板押え 110 には、四隅に貫通孔 112 が形成されているとともに、貫通溝 111 を挟む両側には位置決め用の小孔 113 が形成されている。さらに、ノズル形成板押え 110 には、余剰な液を除去するための吸引パイプ 116 が接続されている。

【0035】ノズル形成板 120 は矩形の金属板であり、その中央にノズル開口 121 が形成されている。ノズル形成板 120 には、四隅に貫通孔 122 が形成されているとともに、ノズル開口 121 を挟む両側には位置決め用の小孔 123 が形成されている。ここで、ノズル形成板 120 は、ノズル形成板押え 110 をノズル形成板 120 の下面に重ねたとき、貫通孔 112、122 同士が重なり、位置決め用の小孔 113、123 同士が重なるように形成されている。

【0036】なお、機能性液体が親水性を有する場合には撥水性の表面処理が施されたノズル形成板 120 を使用し、機能性液体が撥水性を有する場合には親水性の表面処理が施されたノズル形成板 120 を使用する。これにより、機能性液体がノズル開口 121 の周辺に付着しにくいという効果がある。また、ノズル開口 121 の大きなノズル形成板 120 を使用するほど、高い粘度の機能性液体を吐出しやすい。一方、機能性液体の粘度が低い場合にはノズル開口 121 の小さなノズル形成板 120 を使用する方が吐出量が安定する。

【0037】キャビティ形成板 130 は、ノズル形成板 120 より大きめの矩形のシリコン基板などから構成され、それには、ノズル開口 121 と連通可能な位置に形成されたキャビティ（圧力発生室）131 と、このキャビティ 131 に対して括れ部分を介して接続するリザーバ 132 とからなる流路 133 が形成されている。キャビティ形成板 130 には、キャビティ形成板 130 の下面にノズル形成板 120 を重ねたときにノズル形成板 120 の貫通孔 122 と重なる 4 つの貫通孔 134 と、小孔 123 と重なる位置決め用の小孔 135 とが形成されている。さらに、キャビティ形成板 130 において、その長手方向の中央からリザーバ 132 が形成されている

領域にかけては、6つの貫通孔136が形成されているとともに、小孔135よりもやや大きめの2つの位置決め用孔137も形成されている。

【0038】なお、流路133の断面積の大きなキャビティ形成板130を使用するほど、高い粘度の機能性液体を吐出しやすい。一方、機能性液体の粘度が低い場合には流路133の断面積の小さなキャビティ形成板130を使用する方が吐出量が安定する。

【0039】振動板140は、キャビティ形成板130と略同じ大きさの矩形の金属板から構成され、それには、振動板140をキャビティ形成板130の上面に重ねたときに、キャビティ形成板130のキャビティ131と重なる領域に肉薄の振動板部141が形成されるとともに、リザーバ132と重なる領域には、供給口142、および肉薄の伝熱部143が形成されている。また、振動板140にはキャビティ形成板130の貫通孔134、貫通孔136、位置決め用孔137と各々、重なる貫通孔144、貫通孔146、位置決め用孔147が形成されている。

【0040】ケース150は、振動板140と略同じ大きさの厚手の金属材から構成され、それには、振動板140をケース150の下面に重ねたときに、キャビティ131と重なる領域には素子配置用の第1の開口151が形成され、伝熱部143と重なる領域には第2の開口152が形成されている。また、ケース150には、振動板140の貫通孔144、貫通孔146、位置決め用孔147と各々、重なるねじ孔154、ねじ孔156、位置決め用孔157が形成されている。

【0041】ここで、ケース150は内部が部分的に中空であり、ケース150の下面には振動板140の供給口142と重なる第1の供給口（図示せず）が形成されているとともに、ケース150の後端面には、第1の供給口と連通する第2の供給口（図示せず）が形成されている。本形態では、ケース150の第2の供給口に対して、タンク500（図1を参照）から延びてきた供給パイプ400の吐出ヘッドH毎に対応する液供給路107が、メッシュフィルタ108を介して接続されている。

【0042】このように構成したケース150の下面に対して、振動板140、キャビティ形成板130、ノズル形成板120、およびノズル形成板押え110がこの順に重ねた状態で取り付けられる。

【0043】それにはまず、ケース150の下面に振動板140、およびキャビティ形成板130をこの順に重ねた状態で、各位置決め孔137、147、157に対して位置決めピン101を差し込んでこれらの板材を位置決めした後、ねじ（図示せず）を貫通孔136、146を介してねじ孔156に止めてケース150の下面に、振動板140、およびキャビティ形成板130をこの順に重ねた状態で固定する。

【0044】次に、キャビティ形成板130の下面にノ

ズル形成板120、およびノズル形成板押え110をこの順に重ねた状態で、各位置決め用の小孔113、123、135に対して位置決めピン103を差し込んでこれらの板材を位置決めした後、ねじ（図示せず）を貫通孔112、122、134、144を介してねじ孔154に止め、ケース150の下面に対して、振動板140、キャビティ形成板130、ノズル形成板120、およびノズル形成板押え110をこの順に重ねた状態で固定する。

【0045】これに対して、ケース150の上方では、圧電振動子からなる圧力発生素子161を備える圧力発生用素子アセンブリ160をその下端側から素子配置用の第1の開口151に装着する。この際、圧力発生用素子アセンブリ160の下端部（圧力発生素子161の下端部）と振動板140の振動板部141とを接着剤で固定する。

【0046】また、ケース150の上方には、圧力発生用素子アセンブリ160に被さるように、金属製のヒータハウジング170を取り付ける。ここで、ヒータハウジング170には、それをケース150の上方に重ねたときに、ケース150に形成されたねじ孔（図示せず）に重なる貫通孔が形成されている。従って、ヒータハウジングの貫通孔からケース150のねじ孔に対してねじ（図示せず）を各々止めれば、ケース150の上方にヒータハウジング170を固定することができる。

【0047】ここで、ヒータハウジング170には、横方向に貫通するヒータ装着孔172が形成されており、このヒータ装着孔172には、丸棒状のカートリッジヒータ180が装着される。また、ヒータハウジング170の上面に形成されている段差部分を利用して、一点鎖線で示すように、温度センサ190が搭載され、この温度センサ190は、L字プレートやねじ（図示せず）によってヒータハウジング170に固定されている。

【0048】このように構成した吐出ヘッドHにおいて、図2を参照して説明した中継回路35から圧力発生素子161に所定の駆動電圧を印加すると、この圧力発生素子161の変形に伴って、振動板140の振動板部141が振動する。その間に、キャビティ131の容積が膨張した後、キャビティ131の容積が収縮し、キャビティ131に正圧が発生する。その結果、キャビティ131内の機能性液体は、ノズル開口121から液滴として基板W上の所定位置に吐出される。

【0049】（温度制御のための構成）図4は、図1に示すインクジェット式装置の温度制御のための構成を示すブロック図である。図4に示すように、吐出ヘッド群100には第1のヒータ310、および第1の温度センサ315（図3の温度センサ190の集合）を設けるとともに、タンク500に対しては、第2のヒータ320、および第2の温度センサ325を設ける。さらに、供給パイプ400には、第3のヒータ330、および第

3の温度センサ335を設ける。なお、各部位には、保温材なども配置されるが、図4には図示を省略してある。

【0050】温度制御部300は、図1に示す制御装置6に設けられ、第1の温度センサ315、第2の温度センサ325、および第3の温度センサ335は、吐出ヘッド群100、タンク500、および供給パイプ400に対する各温度監視結果を温度制御部300に出力するように構成されている。そして、これらの温度センサ315、325、335の温度監視結果に基づいて、温度制御部300は、第1のヒータ310、第2のヒータ320、および第3のヒータ330を個別に制御する。このため、本実施形態においては、吐出ヘッド群100、タンク500、および供給パイプ400の温度を各々独立して所定の温度に制御することができる。

【0051】さらに、吐出ヘッド群100については、個々の吐出ヘッドHに組み込まれた温度センサ190の温度監視結果に基づいて、個々のカートリッジヒータ180を個別に制御する。このため、本実施形態においては、個別に加熱量を調整することができるので、個々の吐出ヘッドH毎に温度が異ならないように、均一な温度調整が可能である。また、個々の吐出ヘッドH間に断熱材を設ければ、個々の吐出ヘッドH毎に、個別の温度となるように制御することも可能である。

【0052】また、第3のヒータ330は、供給パイプ400全体に設けても良く、供給パイプ400の吐出ヘッド群100近傍のみに設けても良い。また、供給パイプ400の吐出ヘッド群100近傍と、供給パイプ400のタンク500近傍とに別個に設けて、吐出ヘッド群100近傍の温度を、タンク500近傍の温度よりも高く設定できるようにしても良い。さらに、個々の吐出ヘッドHに対応する液供給路107の温度を、個別に設定する必要がある場合は、個々の液供給路107毎にヒータを設けても良い。

【0053】(吐出方法)図1に示すインクジェット式装置で、基板Wに機能性液体を吐出する方法について説明する。まず、第1予備吐出工程を行う。第1予備吐出工程では、第1のヒータ310で吐出ヘッド群100を温度T1に加熱する。この温度T1は、機能性液体の粘度を吐出ヘッドHから吐出可能な粘度まで低下させる温度である。または、予備吐出を行わず、吐出しない程度の駆動波形をヘッドに印加して機能性液体に微振動を与えてもよい。そして、この加熱の結果吐出が可能な粘度となった機能性液体を、吐出ヘッドHから吐出する。ただし、このとき、吐出される機能性液体は基板W上の機能性液体を吐出すべき領域(所定領域)には吐出せず、基板W以外の場所、又は所定領域以外の基板W上に吐出する。これにより、加熱により変質、変性している可能性のある機能性液体を、所定領域に吐出することを回避することができる。

【0054】第1予備吐出工程においては、必要に応じて、第3のヒータ330で供給パイプ400を温度T1に加熱する。この供給パイプ400の加熱は、吐出ヘッド群100内に収容される機能性液体の量が少量で、吐出ヘッド群100の加熱のみでは吐出が開始できない場合に有効である。ただし、吐出ヘッド群100のみの加熱で吐出開始が可能であれば、供給パイプ400の加熱は行わないか、吐出ヘッド群100の加熱温度よりも、低い温度で加熱することが好ましい。これにより、変質、変性する機能性液体の範囲を低く抑えることができる。

【0055】次に、第2予備吐出工程を行う。第2予備吐出工程では、第1のヒータ310による吐出ヘッド群100の加熱を中止する。また、供給パイプ400を加熱していた場合は、その加熱も中止する。そして、自然放冷、又は水冷等の強制放冷により吐出ヘッド群100を温度T2まで冷却する。この温度T2は、機能性液体を変質、変性させない温度である。または、予備吐出を行わず、吐出しない程度の駆動波形をヘッドに印加して機能性液体に微振動を与えてもよい。そして、第2予備吐出工程のこの放冷の期間中も、第1予備吐出工程に続けて、機能性液体の吐出ヘッドHからの吐出を継続する。このように、吐出を継続すると、機能性液体の粘度が、本来であれば吐出が不可能となる温度以下となっても吐出を継続させることができる。しかし、温度を低下させすぎると、吐出の継続も困難となるので、温度T2は、機能性液体の種類や吐出ヘッドの性能に応じた個別の実験により、吐出継続が可能なことを確認できた温度以上とする。

【0056】この第2吐出工程において吐出される機能性液体も、基板W上の機能性液体を吐出すべき領域(所定領域)には吐出せず、基板W以外の場所、又は所定領域以外の基板W上に吐出する。これにより、既に加熱の影響により変質、変性している可能性のある機能性液体を、所定領域に吐出することを回避することができる。

【0057】次に、本吐出工程を行う。本吐出工程では、温度T2を維持しながら、第2予備吐出工程に続けて、機能性液体の吐出ヘッドHからの吐出を継続する。このように、吐出を継続すると、温度T2における機能性液体の粘度が、本来であれば吐出が不可能となる粘度であっても吐出を継続させることができる。なお、温度T2が雰囲気温度よりも高温の場合には、吐出ヘッド群100を加熱して、温度T2を維持できるようにする。

【0058】この本吐出工程において吐出される機能性液体は、基板W上の機能性液体を吐出すべき領域(所定領域)には吐出する。この場合、機能性液体を変質、変性させない温度T2において吐出されるので、変質、変性の懸念なく、所定領域に吐出することができる。

【0059】なお、必要により、全吐出工程を通じて第2のヒータ320でタンク500を加熱して機能性液体

を予熱する。これにより、第1予備吐出工程において、機能性液体を温度T1までスムーズに加熱ができると共に、本吐出工程において、機能性液体の温度を温度T2に保持することが容易となる。この場合、少なくとも、長時間加熱しても機能性液体を変質、変性させないよう、加熱温度を低く抑えておく必要がある。予熱の目的であること、長時間加熱することを考慮すると、タンク500の加熱温度は温度T2以下とするのが適当である。

【0060】（マイクロレンズの製造）上記実施形態の吐出方法でマイクロレンズを製造する方法について説明する。マイクロレンズは、透明基板にマイクロレンズの形成材料を吐出して、これを硬化処理することにより製造される。

【0061】マイクロレンズの形成材料としては、たとえば、ポリメチルメタクリレート、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリシクロヘキシルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリジエチレングリコールビスアリルカーボネート、ポリカーボネートなどのアリル系樹脂、メタクリル樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、ポリアミド系樹脂、フッ素系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂などの熱可塑性または熱硬化性の光透過性樹脂、又はこれらの樹脂を混合したものが挙げられる。また、このような光透過性樹脂にビニルモノマー系化合物などの光重合開始剤を配合することにより、使用する光透過性樹脂を放射線照射硬化型のものとして用いてもよい。

【0062】透明基板としては、得られるマイクロレンズを例えばスクリーン用の光学膜などに適用する場合、酢酸セルロースやプロピルセルロース等のセルロース系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルなどの透明樹脂（光透過性樹脂）からなる透明シートあるいは透明フィルムが用いられる。また、マイクロレンズをマイクロレンズアレイなどに適用する場合には、透明基板として、ガラス、ポリカーボネイト、ポリアリレート、ポリエーテルサルフォン、アモルファスポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレートなどの透明材料（光透過性材料）からなる基板が使用される。

【0063】この透明基板には、マイクロレンズの形成材料の吐出に先立ち、マイクロレンズの非形成箇所（非形成箇所）に撥液パターンを、またマイクロレンズの形成箇所（形成箇所）に親液パターンを形成する。これにより、形成されるマイクロレンズの形状を良好なものとすることができる。

【0064】そして、この透明基板上のマイクロレンズの形成箇所（形成箇所）にインクジェット式の吐出ヘッドから、マイクロレンズの形成材料を上記実施形態の吐出方法に従って複数滴吐出する。この場合、マイクロレンズの形成材料が高粘度であっても、上記吐出方法を採用することに

より、吐出が容易となる。そのため、一つのマイクロレンズを形成するために必要な吐出数を少なくすることができる。

【0065】その後、このようにして略半球状に形成したマイクロレンズの形成材料に対して、加熱処理、減圧処理、加熱減圧処理などの乾燥処理、あるいは前述したように光透過性樹脂が放射線照射硬化型である場合に、紫外線等の放射線照射処理を行うことにより、これを硬化してマイクロレンズとする。

【0066】このようにして得られたマイクロレンズは、例えば液晶プロジェクターシステムにおいて像を明るくする目的でスクリーン表面に形成されるマイクロレンズ、光ファイバの光インタコネクションやレーザー用の集光素子、さらには固体撮像素子において入射光を集めるためのレンズ、等として用いることができる。

【0067】本実施形態の製造方法によれば、成形金型を必要としないことなどによって製造コストの低減化を図ることができる。また、本実施形態の製造方法により製造されるマイクロレンズは、液滴の吐出個数によって形成するマイクロレンズの大きさや形状が任意に決定できるので、所望する大きさや形状のものとするのが容易で、設計通りの光学特性を発揮するものとなる。

【0068】（カラーフィルタの製造）上記実施形態の吐出方法でカラーフィルタを製造する方法について説明する。カラーフィルタは、透明基板にカラーフィルタの形成材料を吐出して、これを硬化処理することにより製造される。

【0069】カラーフィルタの形成材料としては、たとえば、各色の無機顔料により着色したアクリル樹脂やポリウレタン樹脂等に、溶剤を加えたもの等が用いられる。

【0070】透明基板としては、適度の機械的強度と共に光透過性の高いものを用いる。例えば、透明ガラス基板、アクリルガラス、プラスチック基板、プラスチックフィルム及びこれらの表面処理品等が適用できる。

【0071】この透明基板には、カラーフィルタの形成材料の吐出に先立ち表面の撥液性を調整する処理を行う。まず、カラーフィルタの非形成箇所（非形成箇所）にブラックマトリックスを形成すると共に表面を撥液化する。またカラーフィルタの形成箇所（形成箇所）を親液化する。これにより、カラーフィルタを正確に所定の箇所（形成箇所）に設けることができる。また、ブラックマトリックスにより、カラーフィルタ以外の箇所から光が透過することを防止できる。また、異なる色のカラーフィルタ形成材料同士が混合しないように、バンクと呼ばれる隔壁を設けて区画してもよい。

【0072】そして、この透明基板上のカラーフィルタの形成箇所（形成箇所）にインクジェット式の吐出ヘッドから、カラーフィルタの形成材料を上記実施形態の吐出方法に従って複数滴吐出する。この場合、カラーフィルタの形成材料が高粘度であっても、上記吐出方法を採用することに

10

20

30

40

50

より、吐出が容易となる。そのため、一つのカラーフィルタを形成するために必要な吐出数を少なくすることができる。

【0073】その後、このようにして吐出したカラーフィルタの形成材料を加熱し、溶媒の除去乾燥を行って、カラーフィルタとする。このようにして得られたカラーフィルタは、例えば、液晶装置の一方の基板側に配置して、フルカラー表示が可能な液晶装置とすることができる。

【0074】（有機エレクトロルミネッセンス（EL）装置の製造）上記実施形態の吐出方法で有機エレクトロルミネッセンス装置を製造する方法について説明する。有機エレクトロルミネッセンス装置の製造工程は、隔壁形成工程と、正孔注入／輸送層形成工程と、発光層形成工程と、陰極形成工程と、封止工程とから基本的に構成される。これらの工程の内、上記実施形態の吐出方法を好適に適用できるのは、正孔注入／輸送層形成工程と、発光層形成工程である。

【0075】隔壁形成工程では、必要に応じて TFT 等が予め設けられている基板に形成された ITO 等からなる透明電極上に、各画素領域を隔てるバンク層（隔壁）を形成する。

【0076】正孔注入／輸送層形成工程では、有機エレクトロルミネッセンス装置の形成材料として、正孔注入／輸送層形成材料を上記実施形態の吐出方法を用いて、各画素領域に吐出する。正孔注入／輸送層形成材料としては、たとえば、ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)等のポリチオフェン誘導体とポリスチレンスルホン酸(PSS)等の混合物を、極性溶媒に溶解させた組成物を用いることができる。極性溶媒としては、例えば、イソプロピルアルコール(IPA)、ノルマルブタノール、γ-ブチロラクトン、N-メチルピロリドン(NMP)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(DMI)及びその誘導体、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート等のグリコールエーテル類等を挙げることができる。吐出後の正孔注入／輸送層形成材料を乾燥処理して正孔注入／輸送層形成材料に含まれる極性溶媒を蒸発させることにより、正孔注入／輸送層が形成される。

【表 1】

(単位mL)				
	グリセリン	エチレングリコール	純水	界面活性剤
試料 1	0	原液使用	0	0
試料 2	231	330	55	5
試料 3	230	300	37	5.5
試料 4	16	16	1.7	0.3
試料 5	—	—	—	—
試料 6	22	18	2.2	0.33
試料 7	—	—	—	—
試料 8	—	—	—	—
試料 9	200	45	0	1.5

【0077】次に、発光層形成工程では、有機エレクトロルミネッセンス装置の形成材料として、発光層形成材料を上記実施形態の吐出方法を用いて、各画素領域の正孔注入／輸送層上に吐出する。発光層形成材料は、各色に対応した有機エレクトロルミネッセンス材料等の溶質成分と非極性溶媒とから構成される。有機エレクトロルミネッセンス材料としては、フルオレン系高分子誘導体や、(ポリ)バラフェニレンビニレン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリチオフェン誘導体、ペリレン系色素、クマリン系色素、ローダミン系色素、その他ベンゼン誘導体に可溶な低分子有機EL材料、高分子有機EL材料等が挙げられる。非極性溶媒としては、先に形成した正孔注入／輸送層に対して不溶なものが好ましく、例えば、シクロヘキシルベンゼン、ジハイドロベンゾフラン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン等が挙げられる。吐出後の発光層形成材料を乾燥処理することにより発光層形成材料に含まれる非極性溶媒を蒸発させることにより、発光層が形成される。

【0078】次に陰極形成工程では、発光層及びバンク層の全面に陰極を形成する。また、封止工程では、陰極上の全面に熱硬化樹脂または紫外線硬化樹脂からなる封止材を塗布し、封止層を形成する。さらに、封止層上に封止用基板を積層する。以上の工程により有機エレクトロルミネッセンス装置を製造することができる。

【0079】（精密機械装置への潤滑油の吐出）精密機械の所定位置に、本実施形態の吐出方法により潤滑油を吐出することができる。精密機械装置としては、たとえば腕時計用のムーブメントが挙げられる。また、潤滑油を吐出すべき所定位置としては、ムーブメントの軸受部、歯車部などが挙げられる。

【0080】

【実施例】（試料）機能性液体として、グリセリン、エチレングリコール、純水、及び界面活性剤（オルフィン E1010、信越化学工業（株）製）を種々の割合で混合した各種試料を調製した。表 1 に、各試料における各成分の混合量を記す。

【0081】

【0082】（粘度測定）調製した各試料について25℃における粘度を測定した。また、試料5～9については、温度を種々変更した際の粘度も測定した。粘度の測定は、山一電機（株）製のデジタルビスコメータ V M-100を用いて測定し、容器に入れた被測定液体を、さらに温度制御ができるようにした別の水が入った容器につけて液体温度を一定に保ち測定した。その結果を表2、表3に示す。

【0083】

10

〔表2〕

(単位mPa・s)					
	25℃	30℃	35℃	40℃	45℃
試料1	32.0				
試料2	40.4				
試料3	51.7				
試料4	57.3				
試料5	69.2	51.5	40.4	34.1	27.3
試料6	75.8	58.7	46.1	36.7	30.9
試料7	89.9	72.7	58.7	43.4	36.0
試料8	98.3	83.3	68.1	52.5	39.5

【0084】

〔表3〕

(単位mPa・s)									
	25℃	40℃	45℃	50℃	55℃	60℃	65℃	70℃	75℃
試料9	306	134	106	90.2	71.6	56.6	42.2	35.0	29.8

【0085】（吐出ヘッドの吐出能力）エプソン社製の液滴吐出ヘッドから、上記試料1～9を吐出し、吐出の可否を調べた。吐出の条件は、駆動電圧3.2V、駆動周

波数1 [Hz]とした。また、試料及び吐出ヘッドの温度は25℃に調整して吐出した。結果を表4に示す。

【0086】

〔表4〕

吐出結果	
試料1	吐出可能
試料2	90分間連続して吐出確認し、その後手動で停止した。
試料3	90分間連続して吐出確認し、その後手動で停止した。
試料4	15～20分間連続して吐出後、吐出不能となった。
試料5	初めから吐出不能であった。
試料6	初めから吐出不能であった。
試料7	初めから吐出不能であった。
試料8	初めから吐出不能であった。
試料9	初めから吐出不能であった。

【0087】表4に示した結果から、本吐出ヘッドは粘度50mPa・s前後の液体まで吐出可能であるが、それ以上高い粘度では吐出が困難であることがわかった。

【0088】（試料7の吐出）本吐出ヘッドの温度を、45℃に加熱して試料7の吐出を行った。試料7の45℃における粘度は36.0mPa・sなので、この状態での吐出に問題はなく、安定した状態で吐出が開始された。この45℃における吐出を60分間続けた後、吐出を継続しつつ、吐出ヘッドの加熱を中止して自然放冷に

より、約7分かけて30℃まで温度を低下させた。その後、吐出ヘッドの温度を30℃に保持しつつ、さらに吐出を継続させたところ10分以上連続して吐出が可能であった。この試料7の30℃における粘度は72.7mPa・sと高粘度であって、本来であれば吐出不能である。しかし、一旦45℃に加熱して36.0mPa・sまで粘度を低下させると、その後温度が低下しても吐出が継続できることがわかった。

【0089】（試料9の吐出）本吐出ヘッドの温度を、

70℃に加熱して試料9の吐出を行った。試料9の70℃における粘度は35.0mPa・sなので、この状態での吐出に問題はなく、安定した状態で吐出が開始された。この70℃における吐出を10分間続けた後、吐出を継続しつつ、吐出ヘッドの加熱を中止して自然放冷により、約7分かけて50℃まで温度を低下させた。その後、吐出ヘッドの温度を50℃に保持しつつ、さらに吐出を継続させたところ60分以上連続して吐出が可能であった。この試料9の50℃における粘度は90.2mPa・sと高粘度であって、本来であれば吐出不能である。しかし、一旦70℃に加熱して35.0mPa・sまで粘度を低下させると、その後温度が低下しても吐出が継続できることがわかった。

【0090】なお、上記実施例では、本発明の液滴吐出方法により製造されるデバイスの例として、マイクロレンズ、カラーフィルタ、有機エレクトロルミネッセンス装置を示したが、これに限定されるものではなく、例えばカラーフィルタの保護膜形成や半導体などの基板への金属配線、メガネ等光学部品のハードコーティングなど、吐出ヘッドにより吐出される液体（微粒子が含有した液状体を含む）により成膜されて形成される様々なものに適用が可能である。

【0091】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のインクジェット式吐出方法によれば、一旦液体を吐出可能な粘度となる温度まで加熱して吐出を開始し、その後液体の温度を低下させてから本来吐出すべき箇所に吐出するので、高粘度の機能性液体を、変質、変性させることなく吐出できる。したがって、本発明によれば、マイクロレンズ、カラーフィルタ、有機エレクトロルミネッセンス装置、精密機械装置等を、効率よく、しかも品質を低下させずに製造することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明を適用したインクジェット式装置の構成を示す概略斜視図である。

【図2】 図1に示すインクジェット式装置の吐出動作に対する制御系の構成を示すブロック図である。

【図3】 図1に示すインクジェット式装置の吐出ヘッドの構成を示す分解斜視図である。

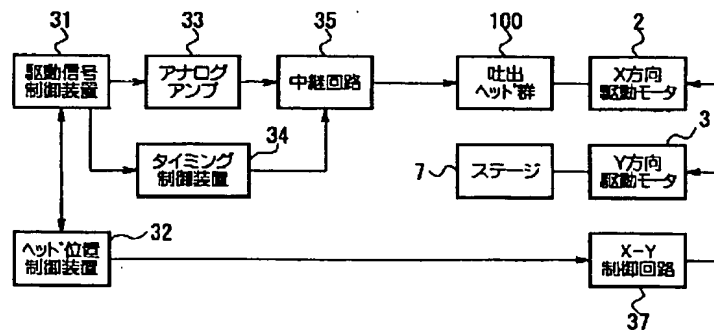
【図4】 図1に示すインクジェット式装置の温度制御のための構成を示すブロック図である。

【図5】 従来のインクジェット式装置の吐出ヘッドの構成を示す分解斜視図である。

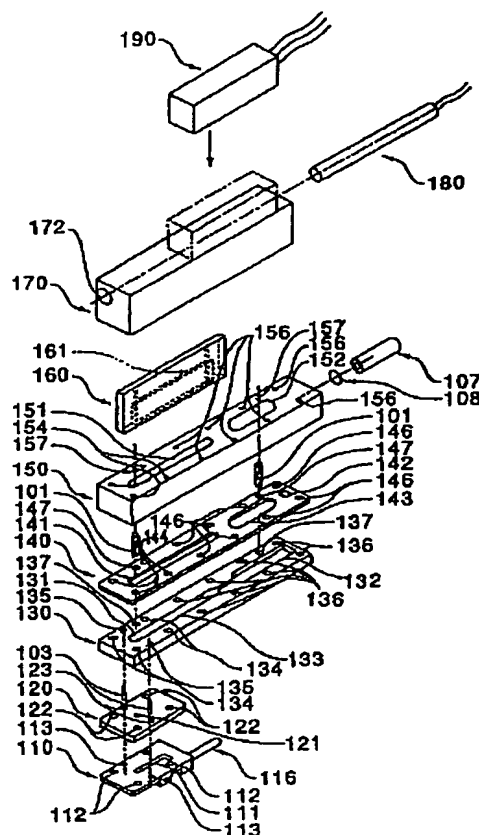
【符号の説明】

- 1 インクジェット式装置
- 3 Y方向駆動モータ
- 4 X方向駆動軸
- 5 Y方向ガイド軸
- 6 制御装置
- 7 ステージ
- 8 クリーニング機構部
- 9 基台
- 31 駆動信号制御装置
- 32 ヘッド位置制御装置
- 33 アナログアンプ
- 34 タイミング制御装置
- 35 中継回路
- 100 吐出ヘッド群
- 2 X方向駆動モータ
- 3 Y方向駆動モータ
- 7 ステージ
- 37 X-Y制御回路
- 400 供給パイプ
- 500 タンク
- 121 ノズル開口
- 130 キャビティ形成板
- 300 温度制御部
- 310、320、330 ヒータ
- 315、325、335 温度センサ
- W 基板

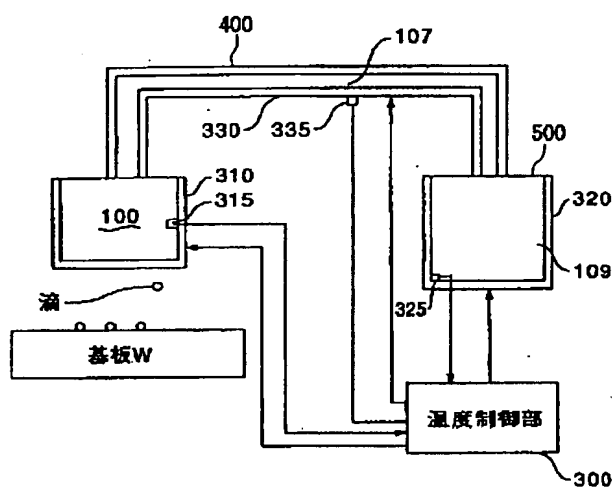
【図2】



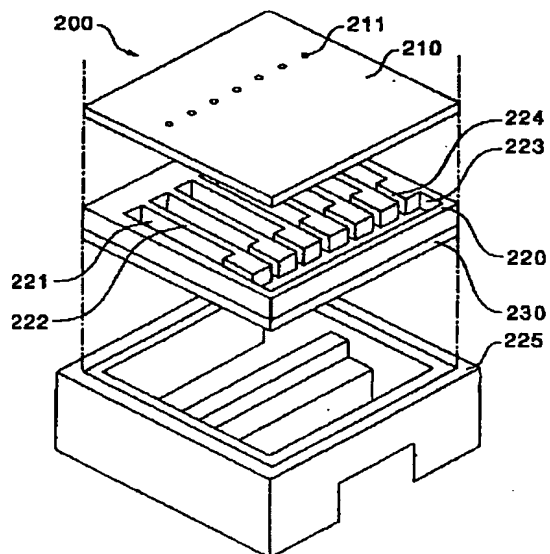
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H048 BA64 BB02 BB42
4D075 AC07 AC09 AC88 AC96 BB22X
BB93X CA09 CB06 CB08
DA04 DA06 DB13 DB33 DB36
DB38 DB43 DB48 DB55 DC16
DC24 EA07 EA15 EA37 EB13
EB14 EB15 EB16 EB19 EB22
EB35 EB38 EB39 EB43 EB44
EC07 EC11 EC17
4F041 AA02 AA04 AA05 AB02 BA10
BA13 BA22 BA35 BA47 BA48